

Original document

METHANOL FUEL CELL

Publication number: JP63066860 (A)

Publication date: 1988-03-25

Inventor(s): KURODA OSAMU; OGAWA TOSHIO; EBARA KATSUYA; TAKAHASHI SANKICHI; KOIKE SEIJI

Applicant(s): HITACHI LTD

Classification:

- international: H01M8/04; H01M8/06; H01M8/04; H01M8/06; (IPC1-7): H01M8/04; H01M8/06
- European: H01M8/04C2E2; H01M8/04C4

Application number: JP19860212314 19860909

Priority number (s): JP19860212314 19860909

[View INPADOC patent family](#)

[View list of citing documents](#)

Abstract of **JP 63066860 (A)**

PURPOSE: To make the supply of water from the outside of a cell unnecessary by installing a heat exchanger into which exhaust gas of oxygen containing gas supplied to a cathode is introduced and in which water vapor in the exhaust gas is cooled and condensed, and a circulator by which condensed water is circulated to an anolyte. **CONSTITUTION:** When liquid level is lower than a specified value, a control signal from a liquid level sensor 8 is sent to a passage valve 10 and a passage valve 9. The passage valve 9 is opened by a signal S1 from the sensor 8, and the air is supplied to a cell stack 1 by the operation of a blower 4 through a heat exchanger 6. The air passed through the cell stack 1 is exhausted as exhaust gas. The exhaust gas containing a large volume of water vapor passes through the heat exchanger 6 through the passage valve 9 since the passage valve 10 is closed, then the gas is exhausted to the outside of the cell. In the heat exchanger, heat exchange is performed between the exhaust gas and the air, and a large volume of water vapor in the exhaust gas is condensed as condensed water 30, and the condensed water is supplied to an anolyte tank 2 through a pipeline 7. When the liquid level in the tank 2 reaches a specified value, the recovery of the condensed water is stopped.



⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-66860

⑬ Int.CI. 4

H 01 M 8/04
8/06

識別記号

府内整理番号

J-7623-5H
L-7623-5H
W-7623-5H

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 メタノール燃料電池

⑯ 特 願 昭61-212314

⑯ 出 願 昭61(1986)9月9日

⑰ 発明者	黒 田 修	茨城県日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発明者	小 川 敏 雄	茨城県日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発明者	江 原 勝 也	茨城県日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発明者	高 橋 煤 吉	茨城県日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑯ 出願人	株式会社日立製作所	東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地	
⑯ 代理人	弁理士 鵜沼辰之		

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

メタノール燃料電池

2. 特許請求の範囲

1. 電解質を挿持して相対向するカソード及びアノードからなる単位電池をセパレータを介して複数個積層してなる燃料電池スタックと、

前記アノードにアノライドを供給するアノライド供給装置と、

前記カソードに酸素含有ガスを供給するガス供給装置とからなるメタノール燃料電池において、

前記カソードに供給された酸素含有ガスの排ガスが導入され、該排ガス中の水蒸気分を冷却して凝集する熱交換器と、

該凝集水を前記アノライドに導流する導流装置とを備えてなることを特徴とするメタノール燃料電池。

2. 特許請求の範囲第1項において、前記カソードからの排ガスからの水蒸気分を冷却するのは、

当該排ガスと前記カソードに供給される酸素含有ガスとの間で熱交換を行うことにより冷却するものであることを特徴とするメタノール燃料電池。

3. 特許請求の範囲第1項において、アノライドタンク中に液レベルセンサを設け、所定の液レベルになつたときに、カソードからの排ガスを燃交換器に導入する上流側で排出し、所定の液レベル以下になつたときに、カソードからの排ガスを燃交換器に導入するようにしたことを特徴とするメタノール燃料電池。

4. 特許請求の範囲第1項において、熱交換器をアノライドタンクより高い位置におき、凝縮水のアノライドタンクへの補給をヘッド逆で行うことを特徴とするメタノール燃料電池。

3. 発明の詳細な説明

〔差異上の利用分野〕

本発明は、メタノール燃料電池に関し、特に、メタノールを燃料とし、硫酸水溶液等の酸性电解質を用いる発電システムに利用される。

〔従来の技術〕

燃料電池は、燃料及び酸化剤の反応エネルギーを直接電気エネルギーとして取り出すものである。発電効率が高く、騒音、振動も少なく、さらに、排ガスも清浄であるため、新発電方式として開拓されている。特に、液体メタノールを燃料とする酸性電解質型メタノール燃料電池（以下「メタノール燃料電池」）は、常圧かつ比較的の低温（約60°C）で運転され、小型化も容易であるため、原理的に可搬型電源としての適性を有する。しかし、本電池の実用化にあたっては、これらの原理的な特長を生かして、運転、保守の容易な発電システムを構築する必要がある。

従来、この問題に対しては、特開昭56-93268号に見られるが如く、燃料供給系に関する従来例が存在する。

次にメタノール燃料電池の構成及び作用について説明する。

メタノール燃料電池では、アノード（燃料極）、電解質（陽イオン交換膜と導板）、カソード（酸

化剤）が一単位となって、単位電池を構成し、この単位電池をセパレータを介して多数積層（単位電池の直列回路を構成）し、燃料電池スタックが構成される。この電池スタックにより所定の出力電圧を得ることができる。

セパレータは、単位電池を電気的に接続するコネクターであるため、導電性材料で構成される。さらに、セパレータの両面には溝が設けられ、この溝と電極との間で構成された流路を通じて、アノードには燃料としてのメタノールが、カソードには酸化剤としての空気が、それぞれ供給される。アノードへのメタノールの供給は、アノライド（メタノールと硫酸及び水との混合物）をアノライドタンクからアノードへ循環させて行うものである。

上記セパレータでは、隣接する単位電池間でのメタノールと空気との混合を防止するようになつてている。

メタノール極（アノード）では、



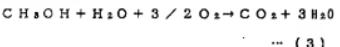
… (1)

の反応が生じておおり、電子が過剰となっている。逆に空気極（カソード）では、



の反応が生じておおり、電子が不足し、アノードとカソードを外部回路で接続すると電子の流れが生じて電力を取りだすことができる。

結局全反応は、



の反応が生じるものである。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、実際には、反応に因りせず系外に排出される水があり、またメタノールと空気が燃焼して水を生成するため、実際の物質取扱は複雑である。

メタノール燃料電池の運転条件や電池構造及び電池規模にもよるが、本発明の発明者の検討したところ、実際の物質取扱は次の如くである。



… (4)

すなわち、理論的にはメタノールと当モル必要な水は、理論値の4.1倍も必要である。そのために、電池反応を円滑に進める上で多量の蒸留水の補給を常時しなければならない。

本発明は、かかる問題点を解決するために、電池外からの水の補給を必要としないメタノール燃料電池を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は電解質を挿持して相対向するカソード及びアノードからなる単位電池をセパレータを介して複数個積層してなる燃料電池スタックと、前記アノードにアノライドを供給するアノライド供給装置と、前記カソードに酸素含有ガスを供給するガス供給装置とからなるメタノール燃料電池において、前記カソードに供給された酸素含有ガスの排ガスが導入され、該排ガス中の水蒸気分を冷却して凝集する熱交換器と、該凝集水を前記アノライドに運流する運流装置とを備えてなることを特徴とするメタノール燃料電池である。

〔作用〕

上記本発明の構成によれば、水蒸気を多量に含む空気層からの排ガスを、熱交換器に導びいて冷却して水を回収することができる。この回収した水をアノライトタンクに循環することにより系外からの水の補給が不要となる。

〔実施例〕

次に本発明にかかるメタノール燃料電池の実施例について説明する。

第1回に一実施例の構成図を示す。第1回において、カソード及びアノードを有する電池スタック1が設けられている。アノードにはアノライトタンク2中のアノライトが、ポンプ3を介して供給される配管23が備えられている。この配管23はループ状になつており、内部をアノライトが循環するようになっている。

アノライトとはメタノール、硫酸及び水の混合物である。アノライトタンク2のアノライト液面近傍には液レベルセンサ8が設けられている。

アノライトタンク2には、メタノールタンク24から、メタノールが供給されるようになっている。

ノード)に供給することにより水補給の不要化を達成できる。

この具体的な動作について説明する。

凝縮水の回収は、アノライトタンク2中に設けられた液レベルセンサ8によって行う。すなわち、アノライトタンク中の液量が所定値にあることを液レベルセンサ8で検出する。所定値に液量がある場合は水回収を行わず、所定値以下の液量である場合には水回収を行うものである。

まず液レベルが所定値より低い場合について説明する。液レベルセンサ8からの制御信号が流路弁10及び流路弁9に送られる。流路弁9に送られる信号S1により流路弁9が開放される。一方信号S2により流路弁10が閉鎖されている。また、水回収を行う場合には流路弁12が閉じられ、流路弁11が開放されている。まず、プロワ4の動きにより空気が熱交換器を介して電池スタック1内に供給される。電池スタック内を通過した空気は排ガスとなり、ガス中に多量の水蒸気を含んでいる。この多量の水蒸気を含んだ排ガスは流路

また、電池スタック1内には、配管25が設けられ、プロワ4により、空気がカソードに供給されるようになつておる。反応後は、排ガスとなつて排出されるようになつておる。

カソードに導く配管25は、熱交換器6内を通しておる。同様にカソードを出た配管も熱交換器6内を通しておるようになつておる。

配管25の電池スタック下流側で熱交換器6の上流側には流路弁9が設けられている。また、電池スタックの上流側で熱交換器6の下流側には同様な流路弁11が設けられている。

配管25には、熱交換器6を迂回する配管26が接続されている。この配管26の配管25上流側には、流路弁12が設けられている。

流路弁9が設けられている配管25の上流側には、流路弁10を有する配管27が設けられている。

以上のように構成された本実施例にかかるメタノール燃料電池では、空気層(カソード)から排出される水蒸気から凝縮水を回収し、燃料層(ア

弁10)が閉じられているので、流路弁9を介して熱交換器6内を通して排ガスとして系外に排出される。熱交換器6内においては排ガスと空気との間で熱交換が行わぬ、排ガス中の多量の水蒸気が凝縮水30となつて熱交換器6内に生成し配管7を介してアノライトタンク2中に供給される。このようにしてアノライトタンク2中の液レベルが所定値になつた場合に、凝縮水の回収を中止する。

次に、凝縮水の回収の中止における動作について説明する。液レベルセンサ8により、アノライトタンク2中のアノライト量が所定値高さまできた場合には、制御信号S2により流路弁10が開放される一方、液レベルセンサ8からの制御信号S1により流路弁9が閉鎖される。このような流路弁の制御を行うと、電池スタックを通過した排ガスは熱交換器6に供給されることなく流路弁10を介して排ガスが系外に排出される。この際、空気と排ガスとの間で熱交換が行わぬいたために、熱交換器6内に凝縮水が生ぜず、したがつてアノライトタンク中に水の供給が行われない。

以上のように流路弁の制御を行うことにより蒸留水の回収を行うことができる。この蒸留水の回収にあたっては流路弁の弁開度、閉のほかに流路弁の開度の調整をすることによって行うこともできる。すなわち、流路弁10及び流路弁9の開度を調整することにより熱交換器6中に導かれる排ガス量を所定の量に調整することができる。その結果、蒸留水の量も調整できるが、アノライトタンク中のアノライト量を所定のものに調整可能である。このような弁開度の調整は次のような場合に有効である。排ガスの温度（運転状態により変化する）や熱交換器6の操作温度（冷却温度）に変動が生じ、蒸留水の生成速度が変動しても、これと無関係に必要な水を確実に回収することができる。しかも、制御方法が簡単であり、特に弁の開閉及び弁開度の調整により、複雑な機能を有する機器は不要で信頼性よく水回収を行うことができる。

前記の物質収支式からわかるように、メタノール燃料電池の電池反応にはメタノールの約4倍

（モル比）の多量の水が必要であるが、約6倍量（モル比）の水が水蒸気として空気槽から排出される排ガス中に含まれているため、所要水量の全量を排ガス中から回収することができる。この結果運転中のアノライトタンク2への補給剤としてはメタノールのみでよく、水の補給は全く不要となる。回収水の水質も、水以外に含まれるものとしては微量の未反応メタノール及びその部分酸化で生成する物質ぐらいでその他の不純物が存在せず電池反応において何らの支障も存在しない。蒸留水の回収を行わないとしてアノライトタンク2中へ系外から蒸留水を供給することが必要であるが、蒸留水中へにも微量な不純物が存在することは普通である。その結果、アノライトタンク中へ長時間の間に不純物が蓄積していく恐れがあるが、本実施例のように純水な蒸留水を得ることができるようにすると、電池の安定運転に好適であるということができる。

前記アノライトタンク2中のアノライトはポンプ3の作用により電池スタック1を流通しアノラ

イトタンク2中へ循環されるようになつてゐる。アノライト中の水は電池スタックのアノードにおいて消費され、アノライトタンク2中の液レベルが低下することになる。前述のように本実施例ではこの液レベルの低下を液レベルセンサ8で検知し、蒸留水の回収を行うことができる。しかも、多量の水回収が必要な場合は多量の排ガスを熱交換器6へ導き、逆に少量の水しか必要のない場合には少量の排ガスを熱交換器6へ導けばよい。

本実施例では、空気が排ガス中の熱量を奪い、空気温度が上昇することになる。したがつて予熱された空気を電池スタック1内へ送ることになり、電池の保溫及び温度コントロールを可能とする。また電池運転開始時には、電池スタックへ供給される空気が加熱されているために、所定運転温度を約60℃まで保溫することが迅速に行える。したがつてクイックスタートが可能である。

上記実施例では空気と排ガスとの間で熱交換を行つてゐる。したがつて冷却用プロワはプロワ4一つですみ、装置のコンパクト化を図ることがで

きる。したがつて可搬型をその特徴とするメタノール燃料電池においては、より適用範囲が広がることになる。なお、排ガスの熱が熱交換された空気は、温度が上がるため、電池スタックの温度が所定値以上に上昇する場合がある。この様な場合には、次のような制御を行うことができる。すなわち、電池スタック内等に温度センサーをおき、温度センサーの温度信号が一定値を超えた場合に、弁11を閉鎖し流路弁12を開放するようとする。その結果空気は弁11及び熱交換器6を通過することなくその通常の空気温度のままプロワ4を通過してカソード21内に供給される。この結果カソード内温度を冷却することができ、温度上昇に伴う電池運転上の危険を防止することができる。

本実施例では第1回に示すように、熱交換器6をアノライトタンク2上部に設け、蒸留水30をポンプ3の液送手段を設けることなく水頭差でアノライトタンク2に供給することができる。したがつて、装置のコンパクト化及び装置の保守の容易化を達成することができる。

前述のように本実施例では、アノライトタンク2中の液レベルを検知することによって排ガス中の水蒸気の凝縮を行い凝縮水をアノライトタンク2中へ供給するようにしている。このほかに考えられる制御としては、アノライトタンク中の硫酸濃度を検知して、排ガスと空気との間で熱交換の要否及び熱交換の程度を制御することができる。すなわちアノライトタンク中の水が多ければ硫酸濃度が低く、逆に水が少なくなれば硫酸濃度が高くなる。硫酸濃度を検知することによって排ガスと空気との間の熱交換の制御を行うことができるものである。

次に具体的な実施例について説明する。燃料電池には、電極面積1 080 cm^2 の単位電池を4 8枚積層した出力1 000ワット級のものを使用した。電池の下部にアノライトタンクを設け40ℓのアノライト(組成:メタノール1モル/2、硫酸1.5モル/2、残り水)をポンプで電池内の空気槽に導入した。電池空気槽にはプロロア空気を262/minの流速で供給した。熱交換手段にはプレート

型熱交換を使用し、燃料電池と同一高さにし、凝縮水をアノライトタンクに導くラインを途中での水の滞留を防止すべく下り一方向で設けた。電池排ガスはバルブの切換えで熱交換器への導入と熱交換をせずに直接系外の排出のいずれかが選択できるようにした。バルブには電磁バルブを使用しアノライトタンクには、液レベルセンサを設けた。所定の液レベルのときに排ガスの直接排出が行われ、液レベルが所定のものより低い管内には熱交換器への排ガスの供給が行われるようにした。

空気槽への供給空気の取り込みも、バルブ操作により直接外部空気の取り込みと熱交換を経た空気の取り込みが選択できるようにした。以上のように構成されたメタノール燃料電池で次の具体的な操作を行った。

(実施例1)

電池運転温度を60℃±2℃に保ちつつ発電を行わせた。このようにすると、排ガスからは容易に凝縮水が持られ、しかも凝縮水はヘッド差によりリスムーズにアノライトタンク2に流込した。

1 000ワットの出力を得ているとき、アノライトへの補給に必要な水量(1 74 g/h)を回収するのに必要な排ガスの冷却温度は約40℃であった。すなわち、排ガスは60℃から40℃へ20℃冷却すれば必要水量が回収できた。この温度差は通常技術で比較的容易に実現できるものであることから、確実に凝縮水の供給をアノライトタンクへ行うことができるものである。

(実施例2)

上記実施例1の運転条件下で水回収量すなわち熱交換器への排ガスの供給をアノライト液レベルで制御しつつ発電を実施した。液レベルが低いときには排ガスを熱交換器に導入し、液レベルが高いたきには系外へ排出するようにした。

1 000ワットの出力を得つつ、アノライトタンクにはメタノールのみを一定量(7.7 g/h)補給し続けたところ、アノライトの組成は初期に調整した所定値から大きくはずれることなく、電池出力も安定して得られた。また、7.5ワットの出力を得つつ、メタノールの供給量を6.0 g/hと

したときにも、アノライト組成を一定に保つことができ、安定した電池出力を得ることができた。

(実施例3)

空気槽へ供給する空気が、熱交換器を経て空気槽に導入されるようにバルブを操作して電池の発電をスタートした。すなわち、排ガスとの熱交換で予熱された空気が電気槽へ導入されるようにして発電を立ちあげた。このとき室温(28℃)から60℃の運転終了温度まで上昇するのに要した時間は18分であった。

一方、外気を直接空気槽へ送つて同様に運転を立ちあげたところ、室温から60℃に立するまでに45分を要した。このように電池運転のクイックスタートが可能であることがわかる。

次に上記第1図に示した実施例と異なる他の実施例について説明する。第2図はその実施例の構成を示した系統図である。本実施例では、第1図の実施例と異なりガス分離装置5が電池スタック1から排出される排ガス流路に設けられ、しかも排ガスの熱交換器6上流側に設けられているも

のである。

次に動作について説明する。燃料電池スタック1からの排ガスは、ガス分離膜装置5に導かれる。このガス分離膜装置5では排ガス中の窒素及び酸素と水蒸気が選択的に分離され、前二者は装置外へ排出され水蒸気リッチとなつた気体が回収のために熱交換器6へ導かれる。熱交換器6では水蒸気分圧が高く非凝縮性ガス成分の少ない気体を冷却することになるため、わずかの温度差及び伝熱面積で所要の凝縮水を得ることができる。

なお上記第1図及び第2図の実施例において、水回収をしない排ガスでは水分は蒸気として系外へ排出されるため、その処理が不要である。

〔発明の効果〕

以上説明したように本発明にかかるメタノール燃料電池によれば、カソードからの排ガス中に含まれる水蒸気を冷却して凝縮水とし、この凝縮水をアノライタンク中へ供給することができるため電池外からの水の補給を必要としない。その結果燃費率が効率よく行き、しかも電池のコン

バクト化を図ることができるものである。

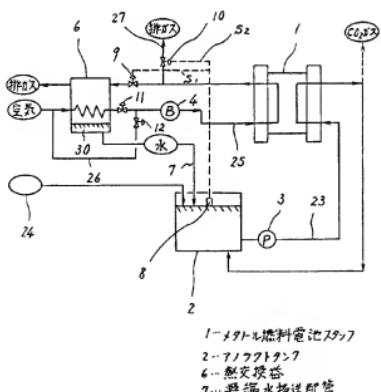
4. 圖面の簡単な説明

第1図は本発明にかかるメタノール燃料電池の一実施例の構成を示す系統図、第2図は第1図のメタノール燃料電池にガス分離膜装置が付加された他の実施例の系統図である。

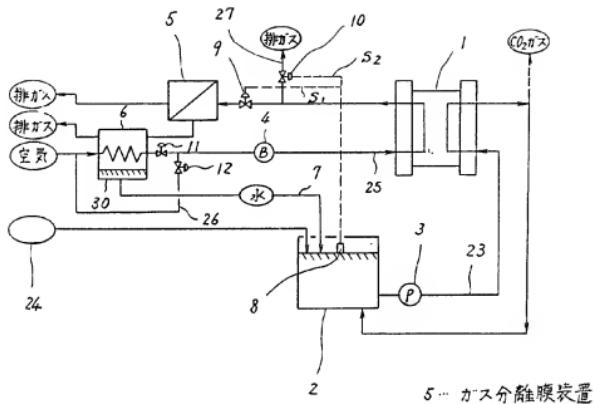
1…メタノール燃料電池スタック、2…アノライ
トタンク、6…熱交換器、7…蓄圧水移送配管、
21…カソード、22…アノード。

代理人，并理主 魏沼辰之

第一圖



第 2 因



第1頁の続き

◎発明者 小池 清二 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内